

51

Int. Cl.:

C 01 b, 15/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 i, 15/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 013 763

Aktenzeichen: P 20 13 763.7

Anmeldetag: 21. März 1970

Offenlegungstag: 7. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Pulverförmige H_2O_2 und SiO_2 enthaltende Produkte

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Dohr, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;
Berkoven, Bernd, Dr., 5605 Hochdahl

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

DT 2013763

2013763

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3910

"Pulverförmige H_2O_2 und SiO_2 enthaltende Produkte"

Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige H_2O_2 und SiO_2 enthaltende Produkte, die einen variablen, insbesondere auch einen hohen Gehalt an H_2O_2 aufweisen sowie die Herstellung dieser Produkte.

Es ist bekannt, daß Wasserstoffperoxid mit zahlreichen anorganischen und organischen Verbindungen Anlagerungsprodukte bildet. Die Stabilität dieser Verbindungen ist recht unterschiedlich und nur wenige Perhydrate werden technisch verwendet. Bekannte und relativ stabile Verbindungen sind beispielsweise Melaminperhydrat, Carbamidperoxid sowie Natriumperborat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$). Der Aktivsauerstoffgehalt dieser Verbindungen liegt jedoch in allen Fällen unter 18 %.

Weiterhin sind bereits Anlagerungsverbindungen von H_2O_2 an Kieselsäure hergestellt worden. Diese Verbindungen sind wenig stabil oder weisen nur einen geringen Gehalt an Aktivsauerstoff auf. Kieselsäure enthaltende Produkte mit einem hohen Anteil an H_2O_2 waren bisher nur in Pastenform bekannt.

109841/1539

Es wurde nun gefunden, daß man pulverförmige SiO_2 enthaltende Produkte mit einem variablen, insbesondere auch einem hohen Gehalt an H_2O_2 herstellen kann, wenn man sich des nachstehend beschriebenen Verfahrens bedient.

Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß man feinverteilte reine hydrophobierte Kieselsäure mit einer H_2O_2 -Lösung bei Temperaturen unter 50°C behandelt, wobei der Anteil an hydrophobierter Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtprodukt, mindestens 9, vorzugsweise 10 - 35 Gew.-%, beträgt.

Die Herstellung von feinverteilter Kieselsäure erfolgt nach bekannten Methoden wie Ausfällung aus Alkalisilikatlösungen durch saure Stoffe oder durch Zersetzung von Siliciumtetrachlorid mit Wasser bei hohen Temperaturen (pyrogene Kieselsäure). Es ist wesentlich, daß Stoffe, die eine Zersetzung von Wasserstoffperoxid bewirken, weitgehend entfernt sind. Zweckmäßigerweise werden daher feinverteilte Kieselsäuren verwendet, deren Anteile an Metalloxiden, insbesondere Eisenoxid, weniger als 0,003 % betragen, Vorzugsweise kommt auf pyrogenem Wege hergestellte Kieselsäure als Ausgangsprodukt in Betracht, da sie besonders rein ist und ein niedriges Schüttgewicht aufweist. Der Durchmesser der Teilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 10 - 40 μ .

Die Hydrophobierung der feinverteilten Kieselsäure erfolgt nach an sich bekannten Methoden, die nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind. Als Hydrophobierungsmittel kommen insbesondere Chlorsilane, wie beispielsweise $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ oder Fettalkohole mit 8 - 26 Kohlenstoffatomen in Betracht. Im einzelnen sind derartige Hydrophobierungsverfahren in der US-Patentschrift 2 657 149 sowie in der österreichischen Patentschrift 239 194 beschrieben.

Die Konzentration der wäßrigen H_2O_2 -Lösung kann je nach dem erwünschten Endprodukt in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden H_2O_2 -Lösungen verwendet, deren Konzentration mindestens 20 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, beträgt. Es sind jedoch auch höhere Konzentrationen bis praktisch 100 % H_2O_2 möglich.

Die Behandlung der feinverteilten hydrophobierten Kieselsäure mit H_2O_2 -Lösung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Dabei ist wesentlich, daß eine sehr intensive Durchmischung der Komponenten, deren spezifisches Gewicht sich erheblich voneinander unterscheidet, gewährleistet ist. Die Komponenten können in beliebiger Reihenfolge vermischt werden. Es ist jedoch anzustreben, daß eine Art Tröpfchenbildung stattfindet, so daß die flüssige Phase von der festen Phase umhüllt werden kann. Eine gute Durchmischung erfolgt beispielsweise durch Vibrationsvorrichtungen. Weiterhin können die pulverförmigen H_2O_2 und SiO_2 enthaltenden Produkte aus den Komponenten im Wirbelschichtverfahren hergestellt werden.

Die Behandlung erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen unter $50^\circ C$, vorzugsweise bei 0 bis $30^\circ C$. Werden höhere Temperaturen verwendet, so treten merkliche Verluste an H_2O_2 auf. Um ein festes Produkt zu erhalten, ist es erforderlich, daß der Anteil an hydrophobierter Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtprodukt, mindestens 9 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt der Anteil an hydrophobierter Kieselsäure im Endprodukt 10 - 35 Gew.-%. Es ist selbstverständlich möglich, eine noch größere Menge an hydrophobierter Kieselsäure zu verwenden. Jedoch wird dann der Anteil an H_2O_2 bzw. Aktivsauerstoff im Endprodukt immer geringer.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellbaren pulverförmigen Produkte besitzen eine gute Stabilität. Gewünschtenfalls kann die Stabilität noch weiter verbessert werden, wenn an sich für H_2O_2 bekannte Stabilisierungsmittel, wie Natriumstannat, Mononatriumphosphat, Phenacetin, 3-Oxychinolin in kleinen Mengen von etwa 0,1 bis 6 %, vorzugsweise 1 bis 5 %, zugesetzt werden. Es ist dabei zweckmäßig, wenn von vornherein die H_2O_2 -Lösungen derartige Zusätze enthalten.

Die neuen pulverförmigen H_2O_2 und SiO_2 enthaltenden Produkte können für viele technische Zwecke Anwendung finden. Sie können zum Bleichen, insbesondere von Ölen, Fetten und Cellulose enthaltenden Produkten, verwendet werden. Weiterhin können sie als Zusatz zu Reinigungsmitteln und in kosmetischen Produkten Verwendung finden.

Der Vorteil dieser Produkte besteht insbesondere darin, daß man den Gehalt an H_2O_2 in weiten Grenzen variieren kann und in jedem Falle feste Produkte erhält. Insbesondere ist es jedoch möglich, trockene Pulver herzustellen, deren Anteil an Aktivsauerstoff erheblich über 18 % liegt. Die Produkte besitzen darüber hinaus eine gute Stabilität.

Beispiel 1

700 Gewichtsteile 20 %iges Wasserstoffperoxid wurden mit 1 000 Gewichtsteilen feinverteilter hydrophobierter Kieselsäure, deren Teilchengröße im Durchschnitt etwa 25 μ betrug, mit Hilfe eines Vibrators intensiv vermischt. Die Kieselsäure war auf pyrogenem Wege hergestellt und durch Behandlung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ hydrophobiert worden. Es wurde ein pulverförmiges Endprodukt erhalten, welches 3,8 % Aktivsauerstoff enthielt.

Beispiel 2

Bei gleicher Arbeitsweise wie im Beispiel 1 wurden 100 Gewichtsteile 70 %iges Wasserstoffperoxid mit 10 Gewichtsteilen auf pyrogenem Wege hergestellter und mit Dimethylchlorsilan hydrophobierter Kieselsäure, deren Teilchengröße im Durchschnitt etwa 25 μ betrug, mit Hilfe eines Vibrators intensiv vermischt. Das anfallende pulverförmige Produkt enthielt 29 % Aktivsauerstoff und hatte ein Schüttgewicht von etwa 365 g/l.

Eine Kunststoffflasche wurde zu 90 % mit dem so erhaltenen Pulver gefüllt und einen Monat lang bei Raumtemperatur (20 bis 25°C) aufbewahrt. Die leicht verformbare Kunststoffflasche zeigte keinerlei Aufblähungen. Der ursprüngliche Aktivsauerstoffgehalt des Produktes war praktisch unverändert. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn das in einer Kunststoffflasche abgefüllte Produkt 30 Tage lang bei 45°C aufbewahrt wurde. Hingegen war eine zu 90 % mit Carbamidperoxid gefüllte Kunststoffflasche bereits nach kurzer Zeit aufgebläht.

Beispiel 3

Eine auf pyrogenem Wege hergestellte Kieselsäure, deren mittlere Teilchengröße etwa 20 μ betrug, wurde in bekannter Weise durch Behandlung mit Eikosanol bei 200°C in der Dampfphase hydrophobiert. Je 10 Gewichtsteile der hydrophobierten Kieselsäure wurden mit 100 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid bzw. 50 Teilen 70 %igem Wasserstoffperoxid intensiv vermischt. Die anfallenden pulverförmigen Produkte enthielten 12,5 bzw. 27 % Aktivsauerstoff.

Beispiel 4

Durch Säurefällung wurde feinverteilte Kieselsäure, die weniger als 0,003 % Metallkationen enthielt, hergestellt und anschließend - wie im Beispiel 3 beschrieben - hydrophobiert. Danach wurde die hydrophobierte Kieselsäure mit Hilfe eines Vibrators mit 70 %igem Wasserstoffperoxid vermischt, wobei 3 Teile H_2O_2 pro Gewichtsteil Kieselsäure verwendet wurden. Die Wasserstoffsuperoxidlösung war durch Zusatz von 5 % $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ stabilisiert. Es wurde ein festes pulverförmiges Produkt erhalten, dessen Aktivsauerstoffgehalt etwa 27 % betrug.

Patentansprüche

- 1) Pulverförmige H_2O_2 und SiO_2 enthaltende Produkte, gekennzeichnet durch einen Gehalt von mindestens 9 Gew.-% an feinverteilter reiner hydrophobierter Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 2) Pulverförmige Produkte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an hydrophobierter Kieselsäure 10 - 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt.
- 3) Pulverförmige Produkte gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an auf pyrogenem Wege hergestellter und danach hydrophobierter Kieselsäure.
- 4) Verfahren zur Herstellung pulverförmiger H_2O_2 und SiO_2 enthaltender Produkte, dadurch gekennzeichnet, daß man feinverteilte reine hydrophobierte Kieselsäure mit einer H_2O_2 -Lösung bei Temperaturen unter $50^\circ C$ behandelt, wobei der Anteil an hydrophobierter Kieselsäure, bezogen auf das Gesamtprodukt, mindestens 9 Gew.-% beträgt.
- 5) Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man feinverteilte hydrophobierte Kieselsäure mit einer H_2O_2 -Lösung behandelt, wobei der Anteil an hydrophobierter Kieselsäure 10 - 35 Gew.-% beträgt.

- 6) Verfahren gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf pyrogenem Wege hergestellte und danach hydrophobierte Kieselsäure mit H_2O_2 -Lösung behandelt.

H e n k e l & C i e. GmbH
ppa.

D. Haas *E. Arnoldy*
(Dr. Haas) (Dr. Arnoldy)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.